

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007815

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/12
C08G 63/06
// C08L 67:04

(21)Application number : 10-173554

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 19.06.1998

(72)Inventor : YOSHIDA IKUNORI
OBUCHI SEIJI
KITAHARA YASUHIRO
WATANABE TAKAYUKI
AIHARA HISASHI
NAKADA TOMOYUKI

(54) COMPOSITION FOR PRODUCING FOAM, PRODUCTION OF FOAM AND FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a composition for producing foam capable of exhibiting excellent foaming property and moldability, and suitable for foaming by adding a specific thickener to a biodegradable polylactic acid-based resin so as for the melt viscosity of the composition to increase.

SOLUTION: This composition contains (A) 100 pts.wt. polylactic acid-based resin, (B) 0.01-20 pts.wt. thickener (e.g. a multivalent isocyanate, a polybasic acid anhydride, or the like) and (C) 0.1-20 pts.wt. volatile blowing agent (e.g. a hydrocarbon such as ethane and butane, a halogenated hydrocarbon such as methyl chloride, carbonic acid gas, water or the like). The composition is melt-foamed, and a polylactic acid-based foam or sheet both improved in foaming property is obtained. Melt tension in melt-foaming is sufficient and it is possible to produce molded foam in a high expansion ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7815

(P2000-7815A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/12	C F D	C 0 8 J 9/12	4 F 0 7 4
C 0 8 G 63/06		C 0 8 G 63/06	4 J 0 2 9
// C 0 8 L 67:04			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-173554

(22) 出願日 平成10年6月19日 (1998.6.19)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉田 育紀

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 北原 泰広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡体製造用組成物、発泡体の製造方法、及び、発泡体

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、(B) 増粘剤0.01~20重量部、及び、(C) 揮発型発泡剤0.1~20重量部を、含有してなることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物。

【効果】 本発明に係るポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物は、溶融発泡成形法に極めて好適であり、品質のよい樹脂発泡体に成形することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、(B) 増粘剤0.01～20重量部、及び、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を、含有してなることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物。

【請求項2】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、及び、(B) 増粘剤0.01～20重量部を含有してなる樹脂組成物、並びに、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を、含有してなることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物。

【請求項3】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、(B) 増粘剤0.01～20重量部、及び、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を含有してなる組成物を、溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項4】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、及び、(B) 増粘剤0.01～20重量部を含有してなる樹脂組成物、並びに、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を含有してなる組成物を、溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項5】 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、及び、(B) 増粘剤0.01～20重量部を含有してなる樹脂組成物を溶融成形する際に、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を添加して、発泡させることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項6】 請求項1又は2に記載した組成物を溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項7】 請求項3乃至6の何れかに記載した製造方法により得られたポリ乳酸系発泡体。

【請求項8】 請求項3乃至6の何れかに記載した製造方法により得られたポリ乳酸系発泡シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸系発泡性樹脂発泡体製造用組成物に関する。さらには、発泡体を得る方法、成形加工品である発泡体、シートに関する。

【0002】

【従来の技術分野】通常、発泡材料はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂から製造されており、軽量、断熱性、防音性、クッション性などの性能を生かし他分野にわたり使用されている。しかしながら、これらの発泡材料は、使用後の回収や再利用が困難であり、自然環境下でほとんど分解されないために、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類に

より、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

【0003】これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸及び乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー等の乳酸系ポリマー、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族ポリエステル等が開発されている。これらのポリマーの中には、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅する。さらに、分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】特にポリ乳酸は、近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきたことや、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等、優れた特徴を有することより、その利用分野の拡大が期待されている。しかしながら、ポリ乳酸は一般に溶融張力が低いため、発泡成形のような成形方法には不十分な点が残されている。すなわち、溶融成形する際に十分な溶融張力がないため、高倍率の発泡成形体を得るのが困難であり、また、適切な発泡成形条件を見出すのが困難であるとかいう問題点である。

【0005】特開平4-304244号公報、特開平5-140361号公報、特開平6-287347号公報等にはポリ乳酸系樹脂組成物の発泡に関する成形技術が記載されているが、ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルの発泡成形を効果的に行う方法としてはまだ不十分なものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、発泡成形に際し、優れた発泡性、成形加工性を有するポリ乳酸系発泡体の製造方法、発泡体、シートを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリ乳酸系樹脂について鋭意検討した結果、ポリ乳酸系樹脂に特定の増粘剤を添加して溶融時の粘性をアップすることにより、上記の課題を満足するポリ乳酸系発泡体の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔8〕に記載した事項により特定される。

【0008】〔1〕 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、(B) 増粘剤0.01～20重量部、及び、(C) 揮発型発泡剤0.1～20重量部を、含有してなることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物。

【0009】〔2〕 (A) ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A) ポリ乳酸系樹脂100重量部、

及び、(B)増粘剤0.01~20重量部を含有してなる樹脂組成物、並びに、(C)揮発型発泡剤0.1~20重量部を、含有してなることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物。

【0010】[3] (A)ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A)ポリ乳酸系樹脂100重量部、

(B)増粘剤0.01~20重量部、及び、(C)揮発型発泡剤0.1~20重量部を含有してなる組成物を、溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【0011】[4] (A)ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A)ポリ乳酸系樹脂100重量部、及び、(B)増粘剤0.01~20重量部を含有してなる樹脂組成物、並びに、(C)揮発型発泡剤0.1~20重量部を含有してなる組成物を、溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【0012】[5] (A)ポリ乳酸系樹脂100重量部を基準として、(A)ポリ乳酸系樹脂100重量部、及び、(B)増粘剤0.01~20重量部を含有してなる樹脂組成物を溶融成形する際に、(C)揮発型発泡剤0.1~20重量部を添加して、発泡させることを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【0013】[6] [1]又は[2]に記載した組成物を溶融発泡成形することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂発泡体の製造方法。

【0014】[7] [3]乃至[6]の何れかに記載した製造方法により得られたポリ乳酸系発泡体。

【0015】[8] [3]乃至[6]の何れかに記載した製造方法により得られたポリ乳酸系発泡シート。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】[増粘剤の種類]本発明で使用される増粘剤としては、(1)多価イソシアナート化合物、(2)多塩基酸無水物、(3)環状イミノエステル類、(4)環状イミノエーテル類、(5)芳香族ヒドロキシカルボン酸、(6)多価アミン化合物、(7)多価アルコール類、(8)エポキシ化合物、(9)多官能アジリジン化合物、(10)ラクタム類、(11)ラクトン類、(12)ジエチレングリコールビスクロロフォーメート、

(13)アルカリ土類金属化合物、(14)アルカリ金属塩、(15)水溶性高分子、(16)セルロース誘導体、(17)天然ゴム、(18)熱可塑性樹脂等が挙げられる。これらは目的を損なわない範囲であれば、単独で用いても2種類以上混合して用いてもよい。

【0018】本発明で使用される多価イソシアナートは、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートと2,6-トリレンジイソシアナートとの混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、

ト、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、

1,2-プロピレンジイソシアナート、2,3-ブチレンジイソシアナート、1,3-ブチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、2,6-ジイソシアナートメチルカプロエート、1,3-シクロペンタンジイソシアナート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアナート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアナート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアナート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアナート、1,4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシル-4,4'-メタンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、3,3,5-トリメチル-1-イソシアナート-3-イソシアナートメチルシクロヘキサン、ジ(2-イソシアナートエチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシレート、4,4'-トリレンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアナート、 ω , ω' -ジイソシアナート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-テトラメチルキシリレンジイソシアナート、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化トリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート等があげられ、これらのうち3量体に成り得るものはビュレット結合タイプ、アダクトタイプ、ヌレートタイプのような3量体も使用できる。

【0019】本発明で使用される多塩基酸無水物は、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水フタル酸、無水シトラコン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニル-フェニル-エーテル無水物、3,4-ジカルボキシフェニル-フェニル-エーテル無水物、3,4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニル-フェニル-スルホン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニル-フェニル-スルフィド、1,2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、2,3-アントラセンジカルボン酸無水物、1,9-アントラセンジカルボン酸無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',

4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンカルボン酸二無水物等があげられる。

【0020】本発明で使用する環状イミノエステル類としては、イミノエステル環が5員環であるオキサゾロン化合物、イミノエステル環が6員環であるオキサジノン化合物あるいはベンゾオキサジノン化合物等があげられる。

【0021】オキサゾロン化合物としては、例えば、2-オキサゾリン-5-オン、3-オキサゾリン-5-オン、2-オキサゾリン-4-オン、3-オキサゾリン-2-オン、4-オキサゾリン-2-オン、4-メチル-2-オキサゾリン-5-オン、2-メチル-3-オキサゾリン-5-オン、5-メチル-2-オキサゾリン-4-オン、5-メチル-3-オキサゾリン-2-オン、2, 2'-ビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-メチレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-エチレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-テトラメチレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-デカメチレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-p-フェニレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-m-フェニレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ナフタレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ジフェニレンビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビス(5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-デカメチレンビス(4-メチル-5(4H)-オ

キサゾロン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ナフタレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ジフェニレンビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビス(4-メチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-メチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-エチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-オクタメチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-デカメチレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ナフタレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ジフェニレンビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビス(4, 4-ジメチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-エチレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ナフタレンビス(4-イソプロピル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-メチレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-エチレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)、2, 2'-ナフタレンビス(4-イソブチル-5(4H)-オキサゾロン)等があげられ、特に2-オキサゾリン-5-オン、2, 2'-ビス(5(4

H) -オキサゾロン) が好ましい。

【0022】オキサジノン化合物としては、例えば、
2, 2'-ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-メチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-エチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-テトラメチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-デカメチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-ナフタレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-ビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-メチレンビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-エチレンビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-テトラメチレンビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (4, 5-ジヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン6-オン)、2, 2'-ビス (4-メチル-5-ヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-ビス (4-メチル-5-ヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-エチレンビス (4-メチル-5-ヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (4-メチル-5-ヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (4-メチル-5-ヒドロ-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (4-ヒドロ-5-メチル-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (4-ヒドロ-5-メチル-1, 3, 6H-オキサジン-6-オン) 等があげられ、2, 2'-ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) が最も好ましい。

【0023】ベンゾオキサジノン化合物としては、例えば、2, 8-ジメチル-4H, 6H-ベンゾ [1, 2-d: 5, 4-d'] ビス- [1, 3]-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジメチル-4H, 9H-ベンゾ [1, 2-d: 4, 5-d'] ビス- [1, 3]-オキサジン-4, 9-ジオン、2, 8-ジフェニル-4H, 8H-ベンゾ [1, 2-d: 5, 4-d'] ビス- [1, 3]-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジフェニル-4H, 9H-ベンゾ [1, 2-d: 4, 5-d'] ビス- [1, 3]-オキサジン-4, 6-ジオン、6, 6'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベン

ゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ビス (2-エチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-カルボニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) 等があげられ、2, 8-ジメチル-4H, 6H-ベンゾ [1, 2-d: 5, 4-d'] ビス- [1, 3]-オキサジン-4, 6-ジオンが最も好ましい。

【0024】本発明で使用する環状イミノエーテル類にはイミノエーテル環が5員環であるオキサゾリン化合物やイミノエーテル環が6員環であるオキサジン化合物等が挙げられる。

【0025】オキサゾリン化合物としては、例えば、2-オキサゾリン、4-メチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-オキサゾリン、4, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス (4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス (4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス (4-プロピル-2-オキサゾリン)

ン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)等をあげることができるが、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)が最も好ましい。オキサジン化合物としては、例えば、1, 2-オキサジン、2, 2'-ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プロピレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ブチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-p-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-m-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ナフチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-p, p'-ジフェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)等をあげることができるが、2, 2'-ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)が最も好ましい。

【0026】本発明で使用する芳香族ヒドロキシカルボン酸は、例えばo-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、1-カルボキシ-2-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-3-

ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-4-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-5-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-6-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-7-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-8-ヒドロキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-3-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、2-カルボキシ-3-ヒドロキシナフタレン、2-カルボキシ-6-ヒドロキシナフタレン、2-カルボキシ-7-ヒドロキシナフタレン、3-カルボキシ-3'-ヒドロキシビフェニル、3-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニル、4-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニル等があげられる。

【0027】本発明で使用する多価アミン化合物は、例えば、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、2, 3-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノ-2-メチルプロパン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、ビス(3-アミノフェノキシ)メタン、ビス(4-アミノフェノキシ)メタン、ビス(3-アミノフェノキシ)エタン、ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、ビス(3-アミノフェノキシ)エーテル、ビス(4-アミノフェノキシ)エーテル、ビス(3-アミノフェノキシ)ケトン、ビス(4-アミノフェノキシ)ケトン、ビス(3-アミノフェノキシ)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシ)スルフィド、ビス(4-アミノフェノキシ)スルフィド、ビス(3-アミノフェノキシ)スルホキシド、ビス(4-アミノフェノキシ)スルホキシド、メラミン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 3-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 3-トリアミノナフタレン、1, 2, 4-トリアミノナフタレン、1, 2, 5-トリアミノナフタレン、1, 2, 6-トリアミノナフタレン、1, 2, 7-トリアミノナフタレン、1, 2, 8-トリアミノナフタレン、1, 3, 5-トリアミノナフタレン、1, 3, 6-トリアミノナフタレン、1, 3, 7-トリアミノナフタレン、1, 3, 8-トリアミノナフタレン、1, 4, 5-トリアミノナフタレン、1, 4, 6,

ートリアミノナフタレン、1, 4, 7-ートリアミノナフタレン、1, 6, 7-ートリアミノナフタレン、1, 6, 8-ートリアミノナフタレン、2, 3, 6-ートリアミノナフタレン、2, 3, 7-ートリアミノナフタレン、3, 3'-ジアミノベンジジン、1, 2, 3, 4-テトラアミノベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラアミノベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノフェニルケトン等があげられる。

【0028】本発明で使用される多価アルコール類としては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 3-ヘキサジオール、2, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3, 5-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、ポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ひまし油、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル、1, 3, 5-トリ(ヒドロキシメチル)ペンタン、1, 3, 3, 5-テトラ(ヒドロキシメチル)ペンタン、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサノール、1, 2, 2, 6-テトラヒドロキシヘキサノール等があげられ、他にもアラビノース、リボース、デオキシリボース、キシロース、グルコース、フラクトース、マンノース、ガラクトース等の糖類またはこれらの縮合体である二糖類、オリゴ糖、多糖類があげられ、光学活性を有するものについてはD体、L体、DL体のいずれであってもよい。

【0029】本発明で使用されるエポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、シクロヘキサノールモノオキシド、ジベンテンモノオキシド、クレジルグリシ

ジルエーテル、 α -ピネンオキシド、グリシジルメタクリレート、ブタジエンモノエポキシド、1, 2-エポキシ-7-オクテン、グリシジルアクリレート、グリシジルウンデシレート、メチルビニルグリシジルアミン、ビニル-3, 4-エポキシシクロヘキサノール、アリル-3, 4-エポキシシクロヘキサノール、3, 4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、2, 3-エポキシプロピル-4-ビニルフェニルエーテル、2, 3-エポキシシナミルアクリレート、9, 10-エポキシオレイルアクリレート、2, 3-エポキシブチルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、 α -フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテルトリ、メチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル等があげられる。これらエポキシ化合物の中で、扱い易さ、低価格、混和性、低蒸気圧という点から、グリシジルアクリレートとグリシジルメタクリレートが特に好ましい。

【0030】本発明で使用される多官能アジリジン化合物としては、例えば、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、エチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリエチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、プロピレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリプロピレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、テトラメチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリテトラメチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]等があげられる。

【0031】本発明で使用されるラクタム類としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、2-ピロリドン、2-ピペリドン、2-アザシクロブタノ

ン、2-アザシクロオクタノン、2-アザシクロノナン、グリコシアミジン、オキシンドール、イサチン、N, N'-テレフタルビスカプロラクタム等があげられる。

【0032】本発明で使用されるラクトン類としては、例えば、グリコリド、ラクチド、1, 4-ジオキサノン、 ϵ -カプロラクトン、1, 5-ジオキシセパン2-オン、トリメチレンカーボネート、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン、エナントラクトン、カプリロラクトン、 β -メチルプロピオラクトン、 β -ジメチルプロピオラクトン、 δ -カプロラクトン、エチレンオキサレート、エチレンマロネート、エチレンサクシネート、エチレンアジペート、プロピレンオキサレート、プロピレンマロネート、プロピレンサクシネート、プロピレンアジペート、テトラメチレンオキサレート、テトラメチレンマロネート、テトラメチレンサクシネート、テトラメチレンアジペート、{ α - α -D-グルコピラノシル（1 \rightarrow 4）} 4-D'-グルコノ-1, 5-ラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等があげられる。他に

ジエチレングリコールビスクロロフォーメートが、増粘剤として有効である。

【0033】本発明で使用されるアルカリ土類金属化合物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、その他珪酸塩等が挙げられる。

【0034】アルカリ金属塩としては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸リチウム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸リチウム等が挙げられる。

【0035】水溶性高分子としては、ノリウツギ、ラボナイト、オキサイド、トロロアオイ、グルテン、ピロウダアオイ等が挙げられる。

【0036】その他、熱可塑性樹脂として、アクリル樹脂、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ジエンブロック共重合体、カルボキシル含有ビニルコポリマー、ポリアルキルメタクリレート等が挙げられる。

【0037】その他として、天然ゴム、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉、ホウ酸、ホウ砂、グリオキサール、テレフタルイルビス、ビスオキソイド、ヒドロキシシルキ、ポリオールエステル、パラトルエンスルホン酸、ラジカル発生剤等も増粘剤としての効果がある。

【0038】[増粘剤の添加量] 増粘剤の添加量は、ポリ乳酸系樹脂100重量部に対して0.01~20重量部の範囲である。好ましくは、0.1~15重量部、より好ましくは1~10重量部の範囲である。0.01重量

部未満では、増粘剤としての効果が十分でない。20重量部を超えると、増粘剤の種類によっては粘度が高くなりすぎて溶融成形できない場合がある。

【0039】[揮発型発泡剤の種類] 本発明で使用される揮発型発泡剤としては、例えばエタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、エチレン、プロピレン、石油エーテル等の炭化水素、塩化メチル、モノクロルトリフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン、ジクロルテトラフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素や炭酸ガス、水等が挙げられる。

【0040】[揮発型発泡剤の添加量] 揮発型発泡剤の添加量は、ポリ乳酸系樹脂100重量部に対して0.1~20重量部の範囲である。好ましくは、0.5~15重量部、より好ましくは1.0~10重量部の範囲である。0.1重量部未満では、分解型発泡剤としての効果が十分でない。20重量部を超えると、外観不良を起こす場合がある。

【0041】[ポリ乳酸系樹脂] 本発明におけるポリ乳酸系樹脂とは、ポリ乳酸単独、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルとのコポリマー、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルとのブレンドまたはアロイのことをいう。

【0042】[ポリ乳酸] 本発明において、ポリ乳酸の原料である乳酸の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、

① 乳酸又は乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許 5, 310, 865号に示されている製造方法）、

② 乳酸の環状2量体（ラクタイド）を溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許2, 758, 987号に開示されている製造方法）、

③ 乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状2量体、例えば、ラクタイドやグリコライドと ϵ -カプロラクTONを、触媒の存在下、溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許4, 057, 537号に開示されている製造方法）、

④ 乳酸、脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許5, 428, 126号に開示されている製造方法）、

⑤ ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法（例えば、欧州特許公報0712880 A2号に開示されている製造方法）等を挙げることができるが、その製造方法には、特に限定されない。また、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシ

アネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてよい。

【0043】〔脂肪族ポリエステル〕本発明におけるポリ乳酸は、必要に応じて脂肪族ポリエステルとのコポリマーやブレンド物であっても差し支えない。脂肪族ポリエステルは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸を種々組み合わせて製造できる生分解性を有するポリマーである。脂肪族ポリエステルやポリ乳酸とのコポリマーの製造方法としては、ポリ乳酸の製造方法と同様な方法を用いる事もできるが、その方法に限定されない。

【0044】〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができ、さらに、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである ϵ -カプロラク톤を挙げることができる。これらは、単独で又は二種以上組合せて使用することができる。

【0045】〔脂肪族二価アルコール〕脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

【0046】〔脂肪族二塩基酸〕脂肪族二塩基酸の具体例としては、例えば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1, 4-フェニレンジ酢酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。本発明において、脂肪族ポリエステルは、前記した脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸を種々組み合わせて製造できる40℃～250℃の融点を有する、生分解性を有する脂肪族ポリエステルであれば何ら制限はない。特に、結晶性を有し、軟質の脂肪族ポリエステルが好ましい。脂肪族ポリエステルの融点が40℃より低くなると、得られるポリ乳酸系樹脂組成物の耐熱性が低下し、逆に250℃より高くなるとペレット化時の溶融温度が高くなるためポリ乳酸成分が劣化したり、着色する傾向に有るので好ましくない。好ましい脂肪族ポリエステルとしては、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレ

ンオキサレート、ポリカプロラク톤、ポリネオペンチルグリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシ酪酸及び β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー等が挙げられ、特にポリエチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートが好ましい。

【0047】また、これらの脂肪族ポリエステルは、ジイソシアネート等の結合剤によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、また、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良い。ポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量(Mw)や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、実質的に充分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量(Mw)で、1～100万が好ましく、3～50万がより好ましく、5～30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量(Mw)が1万より小さい場合、発泡させ得られた発泡成形体の機械物性が十分でなかったり、逆に分子量が100万を越える場合、取扱い困難となったり、不経済となったりする場合がある。

【0048】〔発泡押出成形〕押出発泡成形で発泡体や発泡シートを得るのに使用される発泡押出装置としては、単軸押出装置、二軸押出装置、単軸を2台連結したタンデム型発泡押出装置が挙げられる。本発明の発泡体や発泡シートの製造にたいしては、効率の面からタンデム型発泡押出装置がより好ましい。押出機に用いるスクリュウとしては、通常、28～35の範囲のものが良好である。押出機に用いるダイは、サーキュラーダイ、キャピラリーダイ、Tダイ等、所望の発泡体の形状に応じていずれを使用してもよい。ランド長は、通常、5～100mmの範囲である。ダイ圧は通常、2～10MPaの範囲である。ダイ温度は通常、130～150℃の範囲である。

【0049】押出機には、通常、ガス漏洩防止リングを取り付ける。リング付近のシリンダー温度は、170～200℃程度で、樹脂が完全に溶融していることが必須である。押出温度は用いるポリ乳酸系樹脂組成物の種類や分子量、増粘剤の種類や量にもよるが、通常、150～250℃の範囲である。より好ましくは160～230℃の範囲、最も好ましくは170～200℃の範囲である。ダイから押出された樹脂を発泡化する時点で急冷し、発泡剤の散逸を防ぐことが好ましい。このためには、押出機の後に冷却装置を設置することが望ましく、エアー等を吹きかける方法、水中に通す方法、それらを散布する方法等により冷却する。押出した発泡体はマンドレル、カッター、引き取り機及び巻き取り機を設置し

てロール状に巻き取ることができる。

【0050】[その他添加剤] 本発明においては、目的を損なわなければ滑剤、フィラー、着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【0051】[発泡シート] 本発明で得られる発泡シートは、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の二次加工をすることが可能である。

【0052】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を越えない限り、これに限定されるものではない。ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量(Mw)、実施例中の賦形性、強度を以下に示す方法により測定した。

【0053】① 重量平均分子量(Mw)

ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒で測定した。

【0054】製造例1

L-ラクタイド400gおよびオクタン酸第一スズ0.04gと、ラウリルアルコール0.12gを、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した。窒素ガスで置換した後、200℃/10mmHgで2時間加熱攪拌した。反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の熔融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量340g、収率85%、重量平均分子量(Mw)13.8万であった。

【0055】製造例2

Dien-Starkトラップを設置した反応器に、90%L-乳酸10kg、錫末45gを装入し、150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/17mmHgで20時間反応を行い、重量平均分子量(Mw)15.0万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に

脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。この粉末を押出機で熔融しペレット化し、ポリ乳酸を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は14.7万であった。

【0056】製造例3

Dien-Starkトラップを設置した反応器に、1,4-ブタンジオール50.5kgとコハク酸66.5kg、錫末45gを装入し、100℃で3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/50mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル385kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を50kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/17mmHgで15時間反応を行い、重量平均分子量(Mw)14.0万のポリブチレンサクシネート(以下PSBと略す)溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル180kgを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この粉末に0.5N-HCl200kgとエタノール200kgを加え、25℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、PSB91.5kg(収率94.8%)を得た。このPSBの重量平均分子量(Mw)は13.8万であった。

【0057】実施例1~4、比較例1

表1に示すようにポリ乳酸系樹脂、増粘剤をヘンシェルミキサーを用いて混合し、単軸押出機を用いて揮発性発泡剤を注入しながら熔融混練した。シリンダー温度は170~180℃、ガス漏洩防止リング付近の温度は180℃、Tダイの温度は140℃で行った。樹脂混練物をスリットより大気中に放出して650mm巾の発泡シートを得た。得られたシートの発泡倍率、脆さを評価した。結果は表1にまとめた。

【0058】

【表1】

表-1 実施例1～4、比較例1

実施例／比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
乳酸系樹脂 (部)	製造例1 のポリ 乳酸 100	製造例2 のポリ 乳酸 100	製造例2 のポリ 乳酸 100	製造例2 のポリ 乳酸 80 製造例3 のPSB 20	製造例2 のポリ 乳酸 100
増粘剤 (部)	ホウ酸 5	酸化マグ ネシウム 5	HDI 5	酸化マグ ネシウム 5	なし
発泡剤 (部)	二酸化 炭素 5	←	←	←	←
発泡倍率	18	17	21	22	6

HDI：ヘキサメチレンジイソシアナート

【0059】

【発明の効果】本発明のポリ乳酸系樹脂発泡体製造用組成物は発泡成形に適しており、発泡倍率が向上する。得

られた成形体、シートは従来のポリ乳酸よりも発泡成形性が向上したものである。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 孝行
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 相原 久
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 中田 智之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

F ターム(参考) 4F074 AA68 AC19 AC33 AD13 AG20
BA31 BA32 CA22 DA02
4J029 AA02 AA03 AB07 AC01 AC02
AD01 AD10 AE03 AE18 BA02
BA03 BA05 BA07 BA08 BA09
BA10 BB06A BD07A BF09
BF10 BF18 BF25 CA01 CA02
CA03 CA04 CA05 CA06 CA09
EA02 EA03 EA05 EG09 EH01
EH02 FC03 FC14 HA01 HB01
JA093 JA283 JA303 JB023
JB063 JB123 JB163 JB183
JB233 JB243 JB253 JB263
JB273 JB283 JB303 JC043
JC063 JC152 JC153 JC233
JC263 JC283 JC343 JC373
JE013 JE033 JE043 JE053
JE083 JE093 JE153 JE182
JF023 JF033 JF043 JF133
JF143 KH01 KH03